

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-104491

(43)Date of publication of application : 20.04.1999

(51)Int.Cl.

B01J 21/16
B01D 53/94
B01J 23/889
B01J 29/072
B01J 29/78

(21)Application number : 09-287571

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.10.1997

(72)Inventor : IMAMURA RYOHEI

(54) OXIDATION CATALYST FOR CO AND NITROGEN OXIDES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To oxidize a lower oxide such as nitrogen monoxide and carbon monoxide efficiently by using an oxidation catalyst containing one kind of mixed powder of active manganese dioxide carrying copper, active zeolite having specified properties, and/or active alumina as an effective component.

SOLUTION: An oxide catalyst contains at least one kind of mixed powder selected from active manganese dioxide carrying copper, active zeolite having properties of 0.2 g/ml or above in apparent density, 50 m²/g or above in BET specific surface area, 10 g/100 g or above (25° C) in water absorption at relative humidity 50%, and active alumina as an effective component. The active manganese dioxide is porous manganese dioxide having a large specific surface area obtained at least by the wet oxidation decomposition of a manganese salt. The active zeolite is that activated by burning. As the active alumina, alumina of structure close to spinel structure of ,, ,, ,, ,, and ,, is indicated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-104491

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 0 1 J 21/16	Z A B	B 0 1 J 21/16 Z A B A
B 0 1 D 53/94		29/072 A
B 0 1 J 23/889		29/78 A
29/072		B 0 1 D 53/36 1 0 4 A
29/78		B 0 1 J 23/84 3 1 1 A
審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 8 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-287571

(22) 出願日 平成9年(1997)10月6日

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(72) 発明者 今村 良平

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 徳廣

(54) 【発明の名称】 COおよびNO_xの酸化触媒

(57) 【要約】

【課題】 100℃以下の低温域においても、効率よく一酸化窒素や一酸化炭素等の低級の酸化物を酸化することができるCOおよびNO_xの酸化触媒を提供する。

【解決手段】 銅を担持した活性二酸化マンガんと、見掛け密度が0.2g/ml以上、BET比表面積が50m²/g以上で、かつ相対湿度50%における水分吸着量が10g/100g(25℃)以上の性状特性を有する活性ゼオライト及び/又は活性アルミナとの混合粉末を有効成分とするCO及びNO_xの酸化触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅を担持した活性二酸化マンガンを、見掛け密度が 0.2 g/ml 以上、BET 比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、かつ相対湿度 50% における水分吸着量が $10 \text{ g}/100 \text{ g}$ (25°C) 以上の性状特性を有する活性ゼオライト及び／又は活性アルミナとの混合粉末を有効成分とすることを特徴とする CO 及び NO_x の酸化触媒。

【請求項 2】 前記銅を担持した活性二酸化マンガんと、活性ゼオライト及び／又は活性アルミナの組成比が、重量比率として 1:2~3:1 である請求項 1 記載の CO および NO_x の酸化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、排ガス中に含まれる有害な一酸化炭素や一酸化窒素等の低級の酸化物を低温で酸化する能力の優れた CO および NO_x の酸化触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 近時、自動車などの内燃機関、ボイラー、工業プラントから排出させる排ガス中には、有害な一酸化窒素、一酸化炭素等の低級の酸化物の成分が含まれることから、これらの排ガス中の有害成分の除去が種々の方面から検討されている。

【0003】 従来、排ガス中に含まれるこれらの有害物質の浄化に関して、酸化触媒を用いた浄化方法が提案されている。例えば、二酸化マンガンを担持した酸化触媒を用いる方法（特開昭 49-45894 号公報）及び二酸化マンガンを担持した酸化触媒を用いる方法（特開昭 50-62859 号公報）等が提案されている。

【0004】 一方、一酸化炭素に関しては、スピネル構造の担体にニッケル及び銅を担持した酸化触媒を用いる方法（特開昭 52-27085 号公報）、触媒成分としてマンガンを担持した酸化触媒を用いる方法（特開昭 53-12768 号公報）、アルミナ担体に鉄、マンガンを担持した酸化触媒を用いる方法（特開昭 62-14944 号公報）、粒状の熱可塑性樹脂の表面に、二酸化マンガンを担持した酸化触媒を用いる方法（特開昭 63-178849 号公報）等が提案されている。

【0005】 また、これらの有害な低級の酸化物を一括して酸化して無害化する方法も提案されている。例えば、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が特定以上であるゼオライトにコバルト及びアルカリ土類金属並びに Pt 及び／又は Mn を含有させた触媒を用いる方法（特開平 4-219146 号公報）、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が特定以上であるゼオライトにコバルト及び希土類金属並びに Pt 及び／又は Mn を含有させた触媒を用いる

方法（特開平 4-219149 号公報）、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が特定以上であるゼオライトにマンガンを担持した触媒を用いる方法（特開平 4-21950 号公報）、触媒成分として白金とパラジウムのうち少なくとも 1 種、活性アルミナと酸化セリウムを加えて、カリウム、セシウム、ストロンチウム及びバリウムのうち少なくとも 1 種類と、コバルトとマンガンのうち少なくとも 1 種類を含む触媒成分担持層を有する一体構造型触媒を用いる方法（特開平 7-16466 号公報）、耐火性担体上に、発泡させた黒耀石に銅を含有させて成る銅-黒耀石層を形成させた触媒を用いる方法（特開平 8-192053 号公報）等が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの酸化触媒を用いる方法は、高温域においてかなりの触媒能が期待できるものの 100°C 以下の低温域においては、触媒活性が著しく低下すると言った欠点がある。

【0007】 本発明者らは、前記課題に鑑みて、排ガス中の有害な一酸化窒素や一酸化炭素等の低級の酸化物を比較的低温域において酸化することができる酸化触媒について鋭意研究を重ねた結果、銅を担持した活性二酸化マンガンを担持した酸化触媒を用いる方法（特開平 4-21950 号公報）及び二酸化マンガンを担持した酸化触媒を用いる方法（特開昭 50-62859 号公報）等が提案されている。

【0008】 即ち、本発明は、 100°C 以下の低温域においても、効率よく一酸化窒素や一酸化炭素等の低級の酸化物を酸化することができる CO および NO_x の酸化触媒を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明が提供しようとする CO 及び NO_x の酸化触媒は、銅を担持した活性二酸化マンガンを担持した酸化触媒を用いる方法（特開平 4-21950 号公報）及び二酸化マンガンを担持した酸化触媒を用いる方法（特開昭 50-62859 号公報）等が提案されている。

【0010】 前記銅を担持した活性二酸化マンガんと、活性ゼオライト及び／又は活性アルミナの組成比が、重量比率として 1:2~3:1 の範囲が好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の CO 及び NO_x の酸化触媒は、銅を担持した活性二酸化マンガンを担持した酸化触媒を用いる方法（特開平 4-21950 号公報）及び二酸化マンガンを担持した酸化触媒を用いる方法（特開昭 50-62859 号公報）等が提案されている。

ルミナから選ばれた少なくとも一種との混合粉末を有効成分とする。

【0012】本発明において活性二酸化マンガンは、マンガンを少なくとも湿式酸化分解して得られる比表面積が大きな多孔質の二酸化マンガンを示し、電池用γ-二酸化マンガンのような高密度タイプの比表面積が大きなものとは材質が異なるものである。従って、一般式 MnO_y で表した時、多くの場合、 $1.8 < y < 2.0$ の範囲にあって、必ずしも MnO_2 とならない。かかる活性二酸化マンガンの組成性状としては、窒素吸着比表面積 (BET) が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $200 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが好適に使用される。

【0013】なお、本発明では、上記の活性二酸化マンガンを銅を担持したものが好適に用いられる。銅の担持量は Mn/Cu のモル比で $0.9 \sim 9.0$ 、好ましくは $1.5 \sim 7.5$ の範囲である。

【0014】銅としては、銅単体または銅の化合物でもよく、銅の化合物としては酸化物が挙げられる。

【0015】活性二酸化マンガンを銅を担持する方法は、活性二酸化マンガンを第二銅塩の水溶液を含浸させ、乾燥することにより担持する含浸法、第二銅塩水溶液に活性二酸化マンガンを加え、攪拌しながらアルカリ水溶液を加え、加熱処理を行なって担持する沈着法、マンガンを銅の可溶性塩の混合溶液に酸化剤と過マンガン酸塩を含むアルカリ溶液を添加して共沈させる共沈法で行なえばよく、例えば特開平5-12981号公報記載の方法が挙げられる。

【0016】本発明の酸化触媒は、上記活性二酸化マンガンの他の成分として、見掛け密度が 0.2 g/ml 以上、好ましくは $0.3 \sim 2 \text{ g/ml}$ で、BET比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $200 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ で、相対湿度50%における水分吸着量が $10 \text{ g}/100 \text{ g}$ (25℃) 以上、好ましくは $15 \text{ g}/100 \text{ g}$ 以上の性状特性を有する活性ゼオライト及び/又は活性アルミナを用いることが重要な要件となる。

【0017】ここで、活性ゼオライトとは、ゼオライトを200℃以上、好ましくは400℃で焼成処理して、ゼオライト結晶中の水分を実質的に存在しないまでに活性化したものを示す。

【0018】活性ゼオライトとしては、ナトリウムA型ゼオライト、カリウムA型ゼオライト等のアルカリ金属A型ゼオライト、カルシウムA型ゼオライト等のアルカリ土類金属A型ゼオライト、ナトリウムP型ゼオライト、カリウムP型ゼオライト等のアルカリ金属P型ゼオライト、カルシウムP型ゼオライト等のアルカリ土類金属P型ゼオライト、ナトリウムY型ゼオライト、カリウムY型ゼオライト等のアルカリ金属Y型ゼオライト、カルシウムY型ゼオライト等のアルカリ土類金属Y型ゼオライト、ナトリウムX型ゼオライト、カリウムX型ゼオライト等のアルカリ金属X型ゼオライト、カルシウムX型ゼ

オライト等のアルカリ土類金属X型ゼオライト等が挙げられる。

【0019】活性アルミナとしては、結晶構造の相違から、 ρ 、 χ 、 γ 、 η 、 δ のスピネル構造に近い構造のアルミナが挙げられる。また、これら活性ゼオライトと活性アルミナは1種又は2種以上で用いられる。

【0020】活性ゼオライト及び活性アルミナは、活性二酸化マンガンの酸化反応をより効率化するための成分である。即ち、排ガス中の水分を選択的に吸着して、発熱し、その発熱による熱を効率よく蓄熱して、活性二酸化マンガンの反応活性を高めるものである。

【0021】見掛け密度を 0.2 g/ml 以上に限定する理由は、見掛け密度が 0.2 g/ml より小さくなると、放熱し易くなって、活性二酸化マンガンの触媒活性が劣る傾向があるからである。本発明において、見掛け密度とは、JIS-K-5101に記載された方法に基づいて、静置法により下記式により求められるものである。

【0022】

【数1】見掛け密度 (g/ml) = F/V

(式中、F；受器内の処理した試料の質量 (g)、V；受器の容量 (ml) を示す。)

【0023】水分吸着量は、試料を予め400℃で1時間加熱排気した後に重量 W_2 (g) を測定し、その後に25℃で相対湿度50%に調整した水蒸気を導入して水分を吸着した重量 W_1 (g) を測定し、その時の重量差 $[W_1 \text{ (g)} - W_2 \text{ (g)}]$ から試料100g当りの水分吸着量を、式 $[W_1 \text{ (g)} - W_2 \text{ (g)}] \div [W_1 \text{ (g)} / 100 \text{ (g)}]$ から求めたものである。

【0024】また、相対湿度50%における水分吸着量を $10 \text{ g}/100 \text{ g}$ (25℃) に限定する理由は、相対湿度50%における水分吸着量が $10 \text{ g}/100 \text{ g}$ より小さくなると、発生する吸着熱を効率よく利用できなくなって、活性二酸化マンガンの反応活性が低くなる傾向があるためである。

【0025】比表面積を $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上に限定する理由は、比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さくなると、水分吸着能が劣り、好ましくないからである。

【0026】通常これら活性ゼオライトおよび活性アルミナは、活性二酸化マンガンの担持体として知られているが、本発明では、これら多孔質の無機粉末を担持体として用いるものではない。即ち、担持体として用いる方法は、上記活性ゼオライト及び活性アルミナの表面に活性二酸化マンガンを分散処理して、多孔質の無機粉末表面に保持して、活性二酸化マンガンの被酸化ガスに対する接触面積を大きくするものである。一方、本発明に係るCOおよびNOxの酸化触媒は、活性二酸化マンガ人と上記の性状物性を有する活性ゼオライトと活性アルミナとの混合粉末から構成され、活性ゼオライトと活性アルミナは排ガス中の水分を選択的に吸着して発熱し、そ

の発熱による熱を効率を良く蓄熱して、活性二酸化マンガンの反応活性を高めるものである。これらの物性的な相違は、電子顕微鏡による観察分析により確認することができる。

【0027】 MnO_2 と活性ゼオライト及び／又は活性アルミナとの重量比率は、それぞれの物性に依じて変化させることができ、多くの場合、1：2～3：1、好ましくは1：1～2：1の範囲である。この理由は、1：2～3：1の範囲以外では、急激に活性二酸化マンガンの排ガスに対する酸化性能が低くなる傾向があるからである。

【0028】本発明のCOおよびNO_xの酸化触媒の製造方法は、上記二成分を所望の割合で、配合した後、所望の結合剤と混練および成形、乾燥することにより、排ガスの酸化触媒として所望の用途に利用することができる。

【0029】結合剤としては、例えば、粘土、セメント、シリカゾル、アルミナゾル、珪酸ソーダ、水溶性高分子などが挙げられる。本発明では、上記の二成分の他、必要に応じて銅イオンを担持した上記以外のゼオライト、銅化合物等の成分が配合されても差し支えない。

【0030】銅イオンを担持した上記以外のゼオライトは、ゼオライトのイオン交換を利用して銅イオンをゼオライトカチオンと置換担持させたものであるが、担体となるゼオライトとしては、ゼオライトA、ゼオライトL、ゼオライトX、ゼオライトY、ゼオライトP、クリノプチロライト、モルデナイト等を挙げることができるが、性能及びコストの面からゼオライトAを用いることが最も好ましい。銅イオンは、通常Cu²⁺であるが、錯イオンであっても差し支えない。銅イオンの担持量は、特に限定はないが、ゼオライトのカチオン交換量に対して少なくとも30%以上であることが望ましい。

【0031】銅化合物としては、例えば酸化銅、亜酸化銅、水酸化銅、塩基性酸化銅などが挙げられる。

【0032】本発明が対象とする排ガスは、硝酸製造工場、金属表面処理工場、金属溶解過程を伴う工場等で排出されるもの、道路トンネル、シェルター付道路、大深度地下空間、道路交差点などにおける換気ガス、大気または家庭内で使用される燃料機器から排出されるCO及びNOの如き低級の酸化物である。

【0033】本発明の酸化触媒で適用できる排ガス中のCO及びNOの如き低級の酸化物の濃度は、排ガスの発生源によっても異なるが、多くの場合、5～10,000ppm、好ましくは10～500ppm程度である。

【0034】なお、本発明におけるNO_xとは、xが1

／2～5／2の範囲の酸化窒素であり、例えばN₂O、NO、N₂O₃、N₂O₄、N₂O₅等が挙げられる。

【0035】本発明に係る酸化触媒の設定温度は、通常30～100℃、好ましくは60～100℃である。接触時間は、使用する触媒の組成によっても異なるが、通常0.036～3.6秒、好ましくは0.072～0.72秒と非常に短時間でよい。上記条件で酸化分解された酸化物は、活性炭、ゼオライトの如き吸着剤に吸着させるか、又はアルカリ水溶液に溶解させればよい。

【0036】本発明のCO及びNO_xの酸化触媒の酸化機構は、明らかでないが、銅を担持した活性二酸化マンガンの強力な酸化作用と、活性ゼオライト及び／又は活性アルミナの水分を選択的に吸着して発熱し、その熱を熱源として、銅を担持した活性二酸化マンガンの酸化作用をより効果的に助長する作用とが相俟って、排ガス中のCO及びNOの如き低級の酸化物を比較的低温においても効率よく酸化するものと考えられる。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0038】実施例1～2

特開平5-12981号公報記載の方法で調整したCuOを21.2重量%含有する窒素吸着比表面積(BET)268m²/gの活性二酸化マンガンを100重量部に、表1に示す性状特性を有する活性アルミナを表1に示した量添加し、次いでベントナイト5重量部を加えて混練し、押し出し成形後、乾燥してペレット(直径3mm、長さ4～8mmの円柱状)とした。

【0039】実施例3～4

特開平5-12981号公報記載の方法で調整したCuOを21.2重量%含有する窒素吸着比表面積(BET)268m²/gの活性二酸化マンガンを100重量部に、表1に示す性状特性を有するナトリウムA型ゼオライト(ゼオライトA)を表1に示した量添加し、次いでベントナイト5重量部を加えて混練し、押し出し成形後、乾燥してペレットとした。

【0040】比較例1

特開平5-12981号公報記載の方法で調整したCuOを22.8重量%含有する窒素吸着比表面積(BET)268m²/gの活性二酸化マンガンを100重量部に、ベントナイト5重量部を加えて混練し、押し出し成形後、乾燥してペレットとした。

【0041】

【表1】

表 1

	活性二酸化 マンガンの添加量 (重量部)	多孔質の無機粉末				
		種類	見掛け密度 (g/ml)	比表面積 (m ² /g)	水分吸着量 RH = 50 % (g/100g)	添加量 (重量部)
実施例 1	100	活性アルミナ	0.95	260	13.0	50
実施例 2	100	活性アルミナ	0.76	260	10.0	100
実施例 3	100	A 型ゼオライト	0.32	418	22.2	50
実施例 4	100	A 型ゼオライト	0.43	418	18.2	100
比較例 1	—	—	—	—	—	—
実施例 5	100	活性アルミナ	0.95	260	13.0	50
		A 型ゼオライト	0.32	418	22.2	50

【0042】＜COガス酸化試験＞直径25mm、長さ30mmのカラムに実施例1～5及び比較例1で得られた試料を126mm充填した。次いで、高濃度標準ガスを湿度50%に調整した大気で希釈して30ppmCOガスとし、これをカラムに流入させた。カラムの入口、出口のCO濃度を測定してCOガスの酸化率を求め、そ

の結果を図1に示した。

【0043】測定条件をまとめると表2のとおりである。

【0044】

【表2】

表 2

COガス酸化試験条件	
空間速度	1500 /hr
入口CO濃度	30 ppm
湿度	50 %RH
リボンヒーター設定温度	20 ℃
流量	15 L/min
測定方法	ガス検知管法

【0045】＜NOガス酸化試験＞NOガス酸化試験は次の2種類の方法で評価した。①NOガス酸化試験－1 直径25mm、長さ30mmのカラムに実施例1～5及び比較例1で得られた各試料を126mm充填した。次いで、高濃度標準ガスを湿度50%に調整した大気で希釈して30ppmNOガスとし、これをカラムに流入し

た。カラムの入口及び出口のNO濃度を測定してNOガス酸化率を求め、その結果を図2に示した。測定条件をまとめると表3の通りである。

【0046】

【表3】

表 3

NO ガス酸化試験条件	
空間速度	1500 /hr
入口 NO 濃度	30 ppm
湿度	50 % RH
リボンヒーター設定温度	20 °C
流量	15 L/min
測定方法	ガス検知管法

【0047】②NOガス酸化試験-2

リボンヒーターを巻いた直径25mm、長さ30mmのカラムに実施例1～5及び比較例1で得られた各試料を126mm充填した後、100℃に保持した。次いで、高濃度標準ガスを湿度50%に調整した大気で希釈して30ppmNOガスとし、これを100℃に保持したカ

ラムに流入させた。カラムの入口及び出口のNO濃度を測定してNOガスの酸化率を求めた。その結果を図3に示した。測定条件をまとめると表4のとおりである。

【0048】
【表4】

NO ガス酸化試験条件	
空間速度	1500 /hr
入口 NO 濃度	30 ppm
湿度	50 % RH
リボンヒーター設定温度	100 °C
流量	15 L/min
測定方法	ガス検知管法

【0049】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明のCOおよびNO_xの酸化触媒によれば、100℃以下の低温域においても、有害な一酸化窒素や一酸化炭素等の低級の酸化物を効率良く酸化することができるので、一酸化窒素及び一酸化炭素等の分解剤としての利用価値は極めて大である。

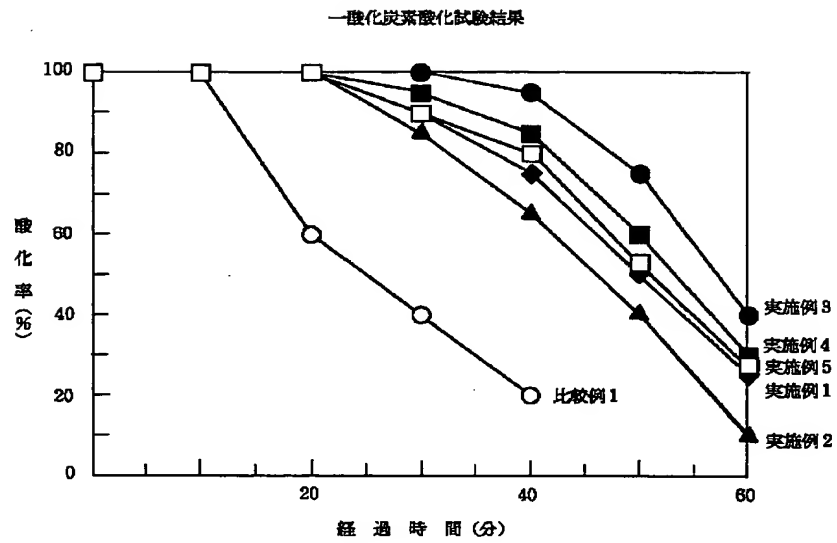
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例におけるCOガス酸化試験結果を示す図である。

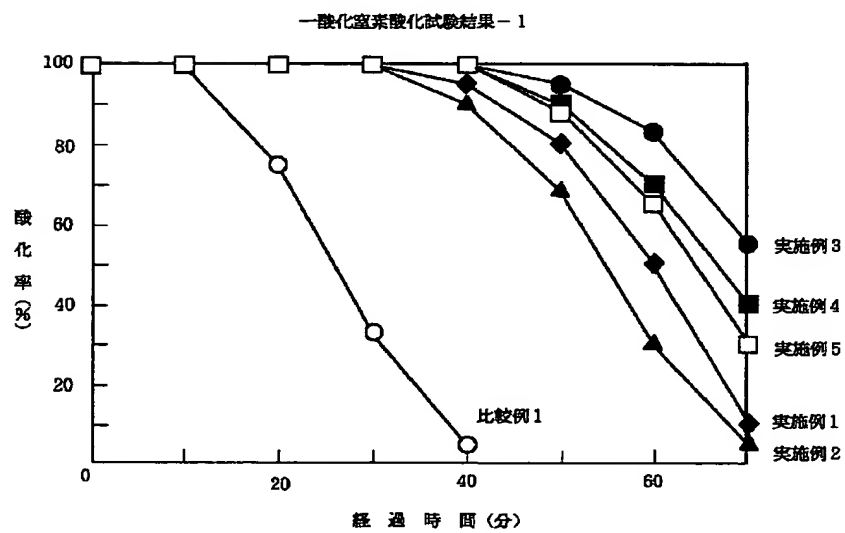
【図2】本発明の実施例におけるNOガス酸化試験-1によるNOガス酸化試験結果を示す図である。

【図3】本発明の実施例におけるNOガス酸化試験-2によるNOガス酸化試験結果を示す図である。

【図1】



【図2】



【図3】

